

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

LEMPERT KÁROLY

SZERVES
HALOGÉNSZÁRMAZÉKOK
NÉHÁNY SZOKATLAN
REAKCIÓJA
NUKLEOFILEKKEL



47

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

**ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK**

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

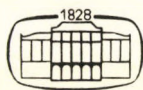
SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

LEMPERT KÁROLY

SZERVES
HALOGÉNSZÁRMAZÉKOK
NÉHÁNY SZOKATLAN
REAKCIÓJA
NUKLEOFILEKKEL

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1982. DECEMBER 14.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982.
évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes és
levelező tagok székfoglalói — önálló kötetben — látnak
napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982.
számú állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 3913 6

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1985, Lempert Károly

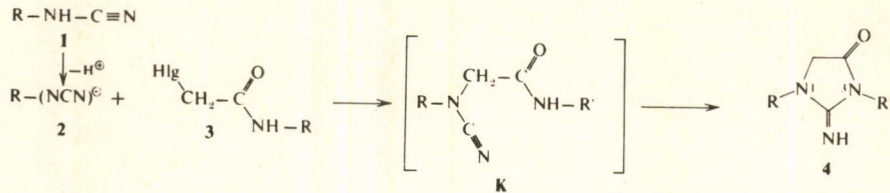
Printed in Hungary

Az akadémiai székfoglalók ünnepélyes légköréhez legjobban talán az előadó valamelyik eredményesen lezárt kutatási területének összefoglaló ismertetése illik. Ennek ellenére úgy határoztam, hogy mai székfoglalómban inkább egy jelenleg is művelt és még távolról sem lezártnak tekintett kutatási témánkban eddig elért részeredményeinkről fogok szólni, mert úgy gondolom, hogy „élő” kutatásról szóló előadás a t. Hallgatóság, de a magam számára is érdekesebb lehet. Elhatározásomnak mindenesetre két lényeges következménye lett. Egyrészt nagymértékben korlátozta lehetőségeimet a témaválasztásban, hiszen nyilvánvaló, hogy be nem fejezett kutatás eredményeiről csak akkor beszélhetünk a nyilvánosság előtt, ha tiszta alap-, nem pedig (esetleg ipari kooperációban végzett) célkutatásról van szó. A másik következmény pedig az, hogy a mai provizórikus összefoglalómban felvázolandó kép majdani újabb megfigyeléseink (vagy más kutatók megfigyeléseinek) fényében, ha nem is fővonásaiban, de részleteiben előbb-utóbb módosításra, pontosításra szorulhat.

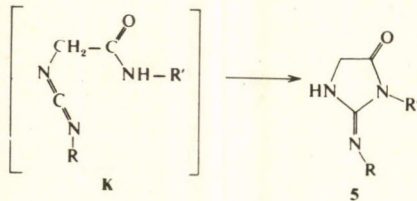
Itt megjelent tag- és pályatársaim előtt ismeretes, hogy választott kutatási területem a

nitrogén-heterociklusos vegyületek kémiája; így mai előadásom címe talán némi meglepetést okozhatott. Ezért helyénvaló lesz, ha előadásomat azzal kezdem el, hogy megjegyzem, hogy mai témám tulajdonképpen heterociklusos kémiai indíttatású, és bemutatom, hogyan jutottunk el egy egyszerű heterociklusos vegyülettípus egyik szintézismódjának vizsgálatától a szerves halogénszármazékok és nukleofilek között lejátszódó néhány szokatlan reakció tanulmányozásához.

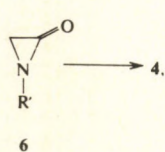
1951-ben két amerikai kutató, E. J. HOEGBERG és P. ADAMS α -helyzetben halogénezett karbonsavamidok (3) és legfeljebb monoszubsztituált ciánamidok (1) alkáli-hidroxidok vagy -alkoxidok jelenlétében végzett reakcióján alapuló, általánosnak tartott módszert írt le 1,3-diszubsztituált glikociamidinok (4) előállítására. Az az állítás, hogy ebben a reakcióban 1,3-diszubsztituált glikociamidinok keletkeznek, implicite tartalmazza azt az állítást is, hogy a reakciónak közbenső terméke a triviális nukleofil szubsztitúció révén keletkező **K** diszubsztituált ciánamid. Triviálisnak azért nevezem a szóban forgó szubsztitúciót, mert az újonnan belépő csoport **3**-nak ugyanahhoz az (α -helyzetű) szénatomjához kapcsolódik, amelyről a halogénatom kilépett (ún. *ipszo*-szubsztitúció).



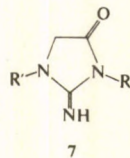
(E.J. Hoegberg, P. Adams, 1951)



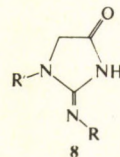
5



5,



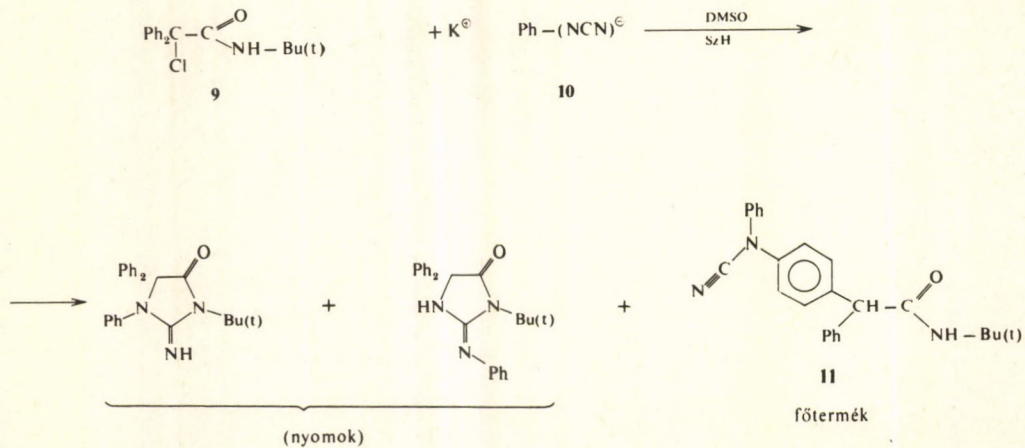
és, vagy



1. ábra

Bizonyos, itt nem részletezendő megfontolások alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy **2** és **3** reakciójában nemcsak **K**, hanem az izomer **K'**, valamint meghatározott feltételek fennállása esetén, **6** is keletkezhet közbenső termékként; **K'** és **6** továbbalakulása pedig az **5**, ill. **4**, **5**, **7** és/vagy **8** izomer glikociamidinokhoz kell hogy vezessen. Továbbra is mellőzve a részleteket megjegyzem, hogy végeredményben az izomer glikociamidinok is nukleofil *ipszo*-szubsztitúciós reakciók termékei és hogy különböző α -halogénezett savamidokat és ciánamidokat párosítva valóban észleltük is valamennyi lehetséges izomer képződését.

Mai témám szempontjából ennél fontosabb volt az a megfigyelésünk, hogy α,α -diaril- α -halogén-acetamidok, pl. **9**, és pl. az *N*-cián-anilidanion (**10**) reakciójában glikociamidinokon kívül más termékek, példánkban **11** is keletkezhetnek. **11** tipikus *tele*-szubsztitúciós termék, mert benne a belépő atomcsoport (az *N*-cián-anilinocsoport) nem ahhoz az atomhoz kapcsolódik, amelyről a kilépő atom (a klór-atom) lehasadt, és nem is a szomszédos atomhoz. **11**-hez hasonló *tele*-szubsztitúciós termékek képződését nagyon sok esetben észleltük α,α -diaril- α -halogén-acetamidok és aril-ciánamid-anionok reakciójában. Az ilyen termékekhez vezető reakcióknak minden bizonnyal „negatív hajtóereje” van olyan értelemben, hogy a

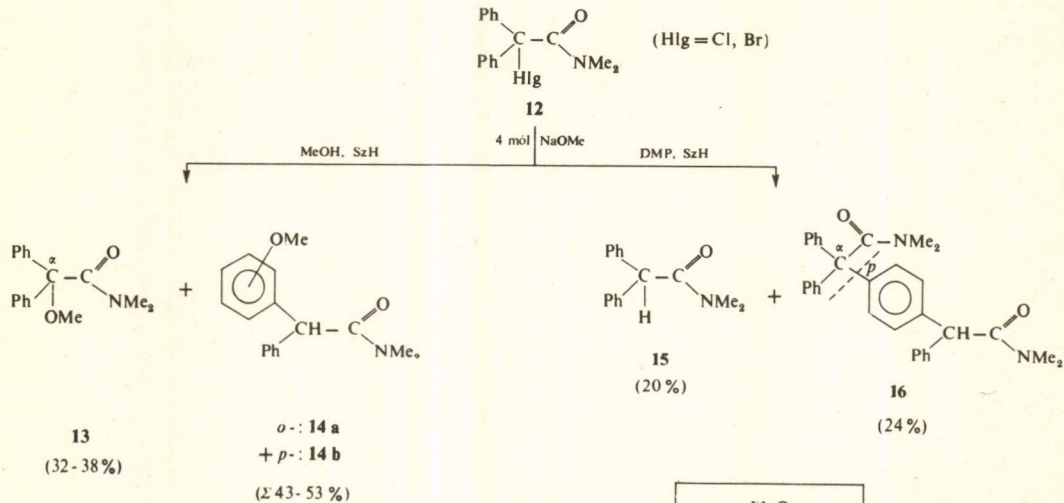


2. ábra

halogénatomot viselő szénatomon végbemenő *ipszo*-szubsztitúciós reakciót sztérikus tényezők gátolják. Azt azonban, hogy milyen mechanizmus szerint mennek végbe a 11-hez és analógjaihoz vezető *tele*-szubsztitúciós reakciók, nem tudjuk. Mégpedig azért nem, mert a ciánamid-anionok túlon túl egzotikus nukleofilek ahhoz, hogy érdemesnek tartottuk volna a szóban forgó reakcióik mechanizmusának tanulmányozását. Ehelyett inkább megvizsgáltuk annak a lehetőségét, hogy reakciónkat más, közkeletűbb nukleofilekre is kiterjesszük.

Ilyen nukleofilként a metoxidanion kínálkozott, melyet nátrium-metoxid alakjában vittünk be a reakcióelegybe. Szubsztrátumként az α -bróm- és α -klór- α,α -difenil-*N,N*-dimetil-acetamidot (12) választottuk [mert e két vegyület nem képes α -laktámtípusú közbenső termék (6) képzésére], oldószerként pedig kísérleteink egyik részében metanolt, a nukleofilnek megfelelő konjugált savat, másik részében pedig bizonyos megfontolások alapján* 2,2-dimet-

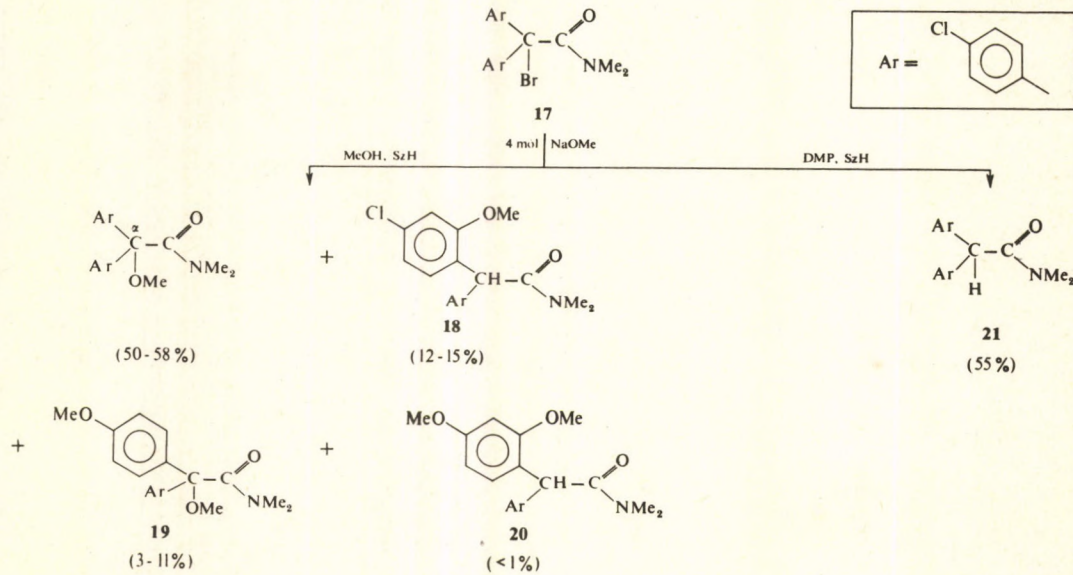
* A DMP alkalmazásához a következő megfontolás vezetett: metanolban nátrium-metoxid távollétében 12-ből kizárólag az *ipszo*-szubsztitúciós termék (13) keletkezett, nátrium-metoxid jelenlétében a két *tele*-szubsztitúciós termék (14a, b) is. Ezért arra gondoltunk, hogy 13 képződését 14a és b képződésének javára visszaszoríthatjuk, ha metanol helyett indifferens oldószerben végezzük a reakciót.



3. ábra

oxi-propánt (DMP) mint indifferens oldószert használtunk. [A metanolos kísérletek homogén fázisban mentek végbe, a DMP-os kísérletekben azonban a nátrium-metoxid jelentős része oldatlan fenéktestként volt jelen.] A metanolban végzett kísérletek eredménye analóg volt a ciánamid-anionos kísérletekével: az *ipszo*-szubsztitúciós termék (α -szubsztitúciós termék, 13) mellett itt is keletkezett *tele*-szubsztitúciós termék, mégpedig kétféle is: az izomer *o*- és *p*-metoxiszármazék (14a, b). Gyökeresen eltért ettől a DMP-os kísérletek eredménye: itt semmiféle szubsztitúciós termék nem keletkezett, hanem polimerek mellett a 15 redukált és a 16 nemszimmetrikus α, p -„dimer” termék.

Lényegében hasonlóan viselkedett a 17 *p, p'*-diklórszármazék: itt is észleltük a már említett oldószerhatást, amennyiben metanolban ebben az esetben is csak szubsztitúciós termékek keletkeztek, DMP-ben viszont nem keletkeztek ilyenek. [A *tele*-szubsztitúciós termékek közül ebben az esetben kizárólag az *o*-izomer (18) keletkezett; a *p*-izomer nem keletkezésének nyilvánvaló oka az, hogy 17 mindkét aromás gyűrűjének *p*-helyzete már eleve foglalt. Ugyancsak ez lehet az oka annak is, hogy DMP-ben kizárólag a redukált termék (21) képződött, α, p -„dimer” termék nem. A metanolos reakcióban két dimetoxiszármazékot (19, 20) is izoláltunk; képződésük nyilván szintén a kiin-



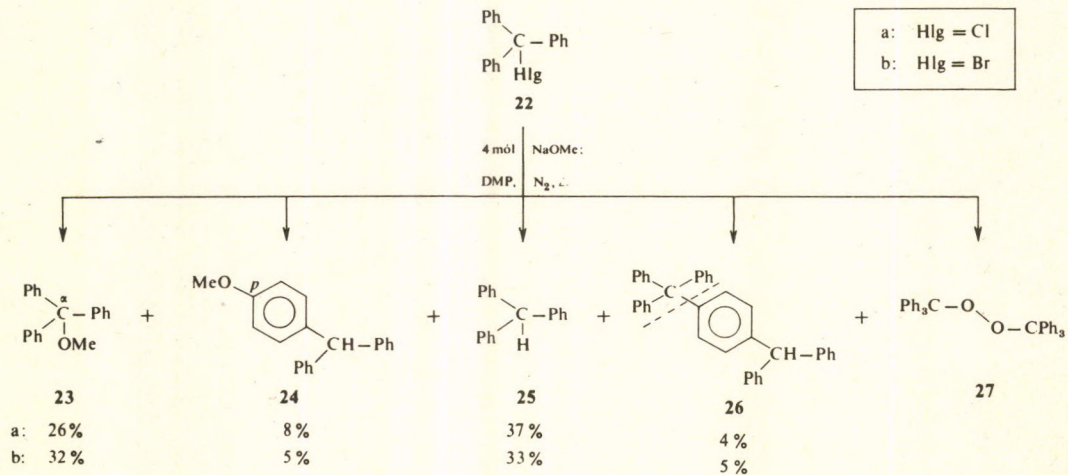
4. ábra

duló 17 két, *p*- és *p'*-helyzetű klór-szubsztituensének következménye.]

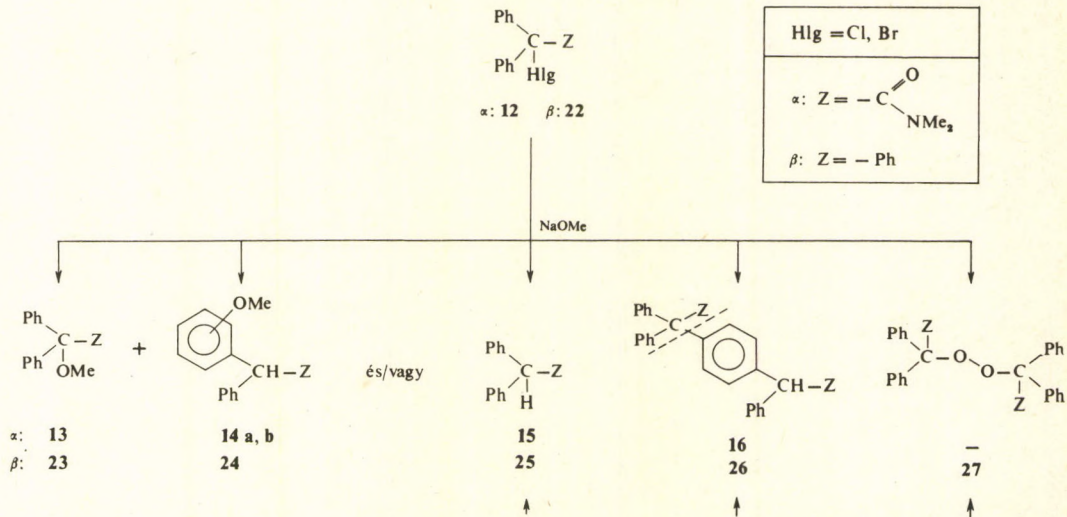
Az elmondottak szerint tehát reakciónkat sikerült a ciánamid-anionnál közkeletűbb nukleofilre, a metoxidanionra is általánosítanunk. Ezekután az a kérdés merült fel, lehetséges-e reakciónk kiterjesztése az eddigi, ugyancsak meglehetősen exotikus szubsztrátumokról, az α,α -diaril- α -halogén-acetamidokról más, közkeletűbb szubsztrátumokra is. Ilyen szubsztrátumokként először a tritil-kloridot és -bromidot (**22a, b**) vizsgáltuk meg. Tapasztalatainkat az 5. ábrában foglaltam össze.

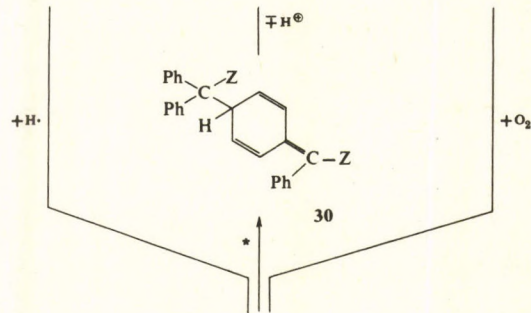
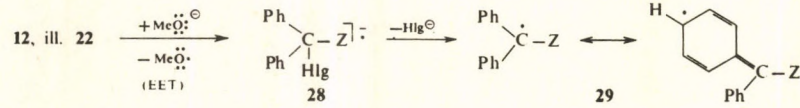
Vizsgálataink szerint a tritil-halogenidek (**22a, b**) nátrium-metoxiddal ugyancsak képeznek mind *ipszo*- (**23**) és *tele*-szubsztitúciós (**24**), mind pedig redukciós (**25**) és nemszimmetrikus α,p -„dimer” terméket (**26**). Újdonság az eddigi-ekhez képest azonban az, hogy ebben az esetben mindezek a termékek ugyanabban a reakcióelegyben, DMP-os közegben keletkeznek. Nitrogénatmoszférában nyomokban, levegőn nagyobb mennyiségben ditritil-peroxid (**27**) is keletkezett.

Ahogy a szubsztituálatlan fenilgyűrűket tartalmazó vegyületek esetére az összefoglaló jellegű 6. ábra mutatja, reakciónk tehát eléggé általánosnak bizonyult ahhoz, hogy indokolt-nak tekinthessük mechanizmusának tanulmányozását.



5. ábra



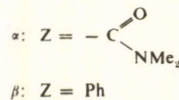
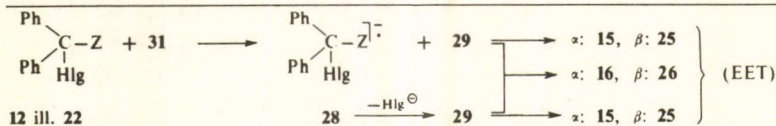
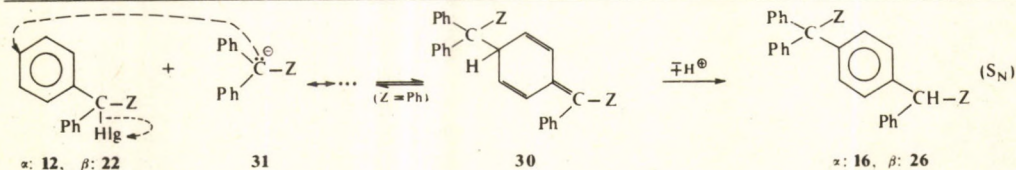
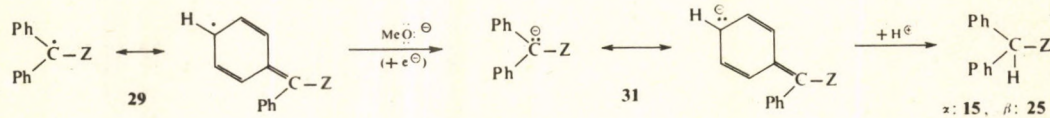


6. ábra

* dimerizálódás

A „dimer” termékek (16, 26) képződésének egyik kézenfekvő értelmezési lehetősége az volt, hogy feltételeztük, hogy a kiinduló vegyületek (12, 22) a reakció során a 29 mezomer szabad gyökökké alakulnak, majd ezek dimerizálódnak 30-cá, és utóbbiak rearomatizálódása vezet végül a „dimer” termékekhez. Másfelől a szabad gyökök az oldószerből és/vagy a metoxidanionokból atomos hidrogént elvonva a redukciós termékeké (15, 25), ill. a levegő oxigénjének hatására 27-té alakulhatnak. A 29 szabad gyökök képződésének értelmezése sem okozott különösebb problémát: a 12, ill. 22 és metoxidanion közötti egy-elektron-átmenet (egy-elektron-transzfer, EET) révén 12 és 22 a megfelelő gyökkanionná (28), majd utóbbi halogenidvesztéssel 29-cé alakul. Eszerint tehát reakciónk a néhány év óta az érdeklődés homlokterébe került, egy-elektron-átmenet által iniciált szerves reakciók közé tartoznék.

Közbevetőleg megjegyzem, hogy a 29 szabad gyökök hidrogénfelvétele két lépésben is elképzelhető: oly módon, hogy először elektronszorbóval a 31 mezomer anion, majd ebből — esetleg csak a reakcióelegy feldolgozása során — protonfelvétellel a redukált termék keletkezik. Vannak bizonyos megfigyeléseink, amelyek arra látszanak utalni, hogy a 31 anion a „dimer” termékeknek (16, 26) is prekursora lehet oly módon, hogy S_N2' reakcióba lép még



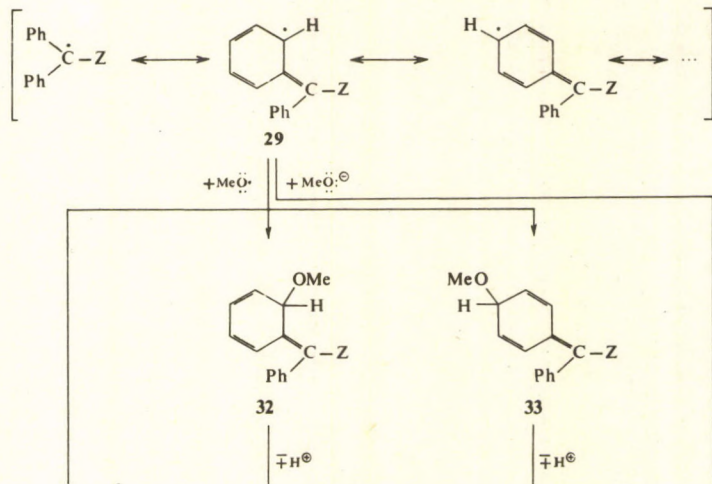
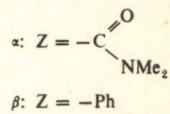
7. ábra

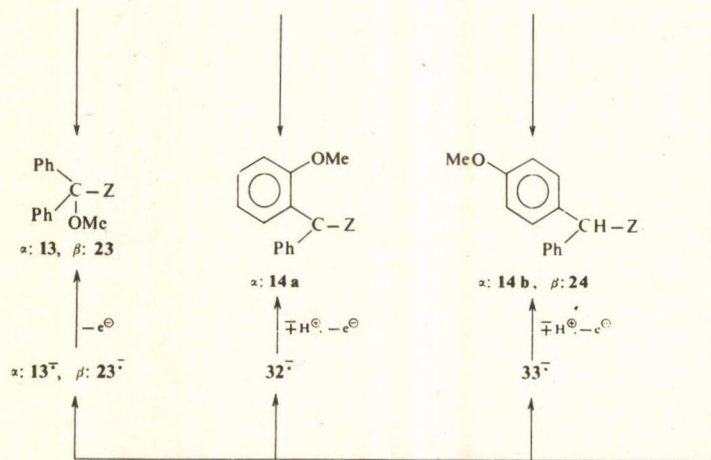
változatlan kiinduló vegyülettel (12, 22). Alternatívaként tekintetbe kell venni ez utóbbi reakció egy-elektron-átmenetes (EET) változatát is, melynek kulcslépése a **28** gyökanion és a **29** szabad gyök képződéséhez vezetne, majd **28** is **29**-cé bomlana, és végül a halogenidionnal együtt egy oldószerkalickában levő két **29** gyök dimerizálnának **30**-cá. A **31** anion közbenső termékként való fellépésének szabatos igazolása egyelőre még hiányzik.

A **28** gyökanion és a **29** szabad gyök a metanolos oldatban képződő szubsztitúciós termékeknek (13, 14a, b, ill. 23, 24) is kínálkozó közbenső terméke, mert a **29** szabad gyök elvileg akár metoxilgyök, akár metoxidanion hatására ezekké a termékekké alakulhat. A metoxilgyök hatására keletkező **32**, ill. **33** rearomatizálódásához szükséges deprotonálódási-protonálódási folyamatnak feltétele adva van. A metoxidanion hatására végbemenő átalakulás valamivel bonyolultabb lenne, mert ebben az esetben **13**, **23**, **32** és **33** helyett a megfelelő gyökanionok ($13^{\cdot-}$, $23^{\cdot-}$, $32^{\cdot-}$, ill. $33^{\cdot-}$) keletkeznének, és ezeknek még meg kellene szabadulniuk valamilyen módon többletelektronjuktól. Az utóbbi reakcióút a néhány éve J. BUNNETT amerikai kutató által felfedezett és azóta világszerte intenzíven kutatott $S_{RN}1$ szubsztitúciós mechanizmusnak felelne meg.

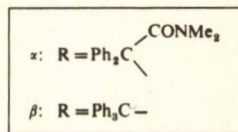
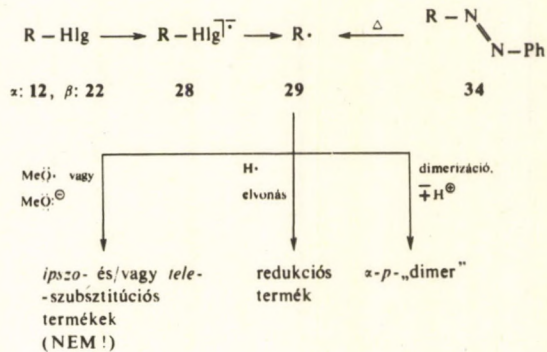
A szubsztitúciós reakció gyökanion—szabad gyökös útjának feltételezése számunkra azért volt különösen vonzó, mert azt találtuk, hogy a **14a: 14b** termékarány független attól, hogy a **12**-ben a halogén klór-e vagy bróm; ez pedig valamilyen *halogénmentes* közbenső termék fellépésére utal. [Zárójelben megjegyzem, hogy a **13/(14a + 14b)** arány nem független **12** halogénatomjának minőségétől; **13** képződésének tehát szükségképpen olyan útja is létezik, amelyen nem lép fel halogénmentes közbenső termék. Talán nem árt emellett arra sem rámutatnom, hogy a **14a: 14b** termékarány állandóságának nem kell túlzott jelentőséget tulajdonítanunk, minthogy eddig nem sikerült **12**-nek más távozócsoportokat tartalmazó analogonjait előállítanunk, következésképpen megfigyelésünk általánosíthatóságát sem bizonyítanunk.]

Mindez eddig persze csak tiszta spekuláció vagy, mondjuk, munkahipotézis, de most lássuk, hogyan lehetett elképzeléseink egy részének helyességét, más részének téves voltát kísérleti úton bebizonyítani. Az eddigiek szerint reakciónk kulcsintermedierjei a **28** típusú gyökanionok és a **29** szabad gyökök volnának, és ezekből keletkeznének közvetve vagy közvetlenül a végtermékek. Ebből mindjárt két lehetőség is adódott elképzeléseink helyességének ellenőrzésére: egyrészt független úton kellett

(S_{RN}1 ?)



8. ábra



Termelések (β -sorozat, $Hlg = Cl$)

Adalék:	—	1 mól <i>m</i> -dinitro-benzol
Szubsztitúciós termékek	34 %	45 %
Redukciós termékek	37 %	4 %
<i>α-p-„Dimer”</i>	4 %	nyomok

9. ábra

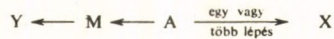
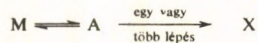
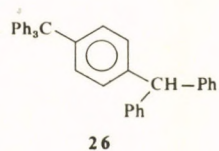
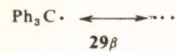
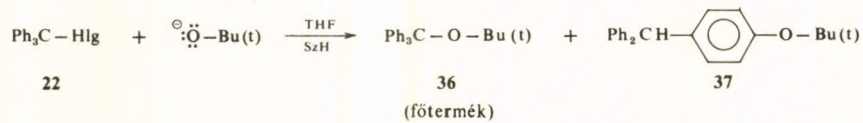
fejlesztünk a reakcióelegyben a **29** gyököket, másrészt pedig, az eredeti úton fejlesztve a **28** gyökanionokat, meg kellett gátolnunk a **28** → **29** átalakulást és/vagy a **29** gyököknek a 9. ábrán bemutatott továbbalakulását és mindkét esetben meg kellett vizsgálnunk a beavatkozás hatását a termékösszetételre.

A **29** gyököt független úton a **34** azovegyület termolízisével tudtuk fejleszteni; a termolízis során **34** két C—N kötése homolizálódik **29**, elemi nitrogén és fenilgyök képződése közben. Az α -sorozatban **34**-et mind metanolban, mind DMP-ben termolizáltuk, és egyik esetben sem kaptunk szubsztitúciós termékeket, viszont mindkét közegben (metanolban is!) keletkezett redukciós termék és dimer; a β -sorozatban **34**-et csak DMP-ben termolizáltuk, és az eredmény teljesen analóg volt.

Másrészt a β -sorozatban, ahol a halogénszármazékokból DMP-ban szubsztitúciós termékek, redukciós termék és „dimer” egymás mellett keletkeznek, *m*-dinitro-benzolnak vagy di(*terc*-butil)-nitroxidnak a reakcióelegyhez adásával a termékarányt jelentős mértékben a szubsztitúciós termékek javára tudtuk megváltoztatni. (A dinitro-benzolos kísérlet eredményét a 9. ábra alján mutatom be.) A *m*-dinitro-benzol mint elektroncsapda a **28** gyök-aniontól elektront elvonva, visszaalakítja a kiinduló halogénszármazékká. A di(*terc*-butil)-

-nitroxid vagy ugyanilyen módon, vagy gyök-csapdaként hat, az utóbbi esetben a **29** gyököt irreverzibilis reakcióban megkötve. A gyökanion—szabad gyökös reakcióút(ak) tehát mindenképpen háttérbe szorul(nak). A termékarány tapasztalt megváltozása ezért, ugyanúgy mint a **34** azovegyülettel végzett termolíziskísérletek eredménye, egyértelműen kizárja, hogy a szubsztitúciós termékeknek fő képződési útja a **12**, ill. **22** halogénszármazékból a gyökanion—szabad gyökös reakcióút lehessen.

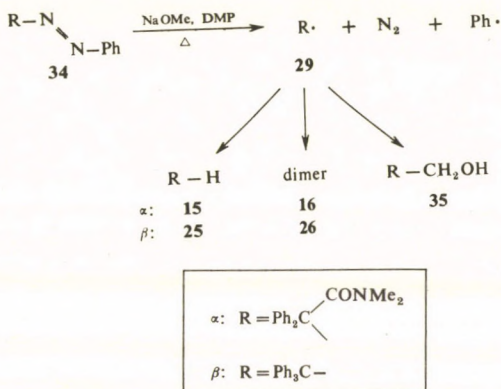
Ezt annál is inkább érdemes hangsúlyoznom, mert néhány hónappal ezelőtt egzakt kísérleti eredményeinek téves interpretálásával E. C. ASHBY jó nevű amerikai kutató éppen az ellenkező következtetésre jutott. Munkatársai-val ui. megállapította, hogy a tritil-klorid és -bromid (**22a, b**) lítium- vagy kálium-(*terc*-butoxid)-dal tetrahidro-furánban (THF) szobahőmérsékleten *ipszo*- (**36**) és *tele*-szubsztitúciós terméket (**37**) képez, és a reakcióelegy ESR-vizsgálatával egyben kimutatta, hogy a reakció közben tritilgyökök keletkeznek, melyeknek koncentrációja a reakció előrehaladása során maximumot ér el, majd fokozatosan zérusra csökken. Ebből vont le azt a következtetést, hogy a tritilgyök (**29β**) közbenső terméke a két szubsztitúciós terméknek.



10. ábra

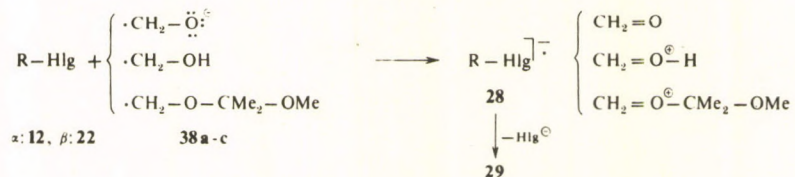
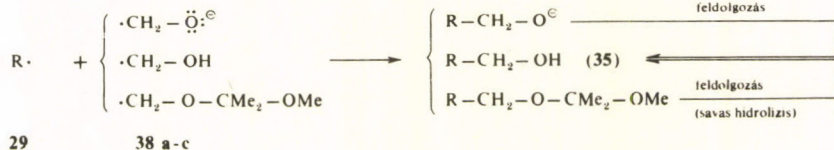
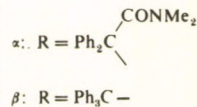
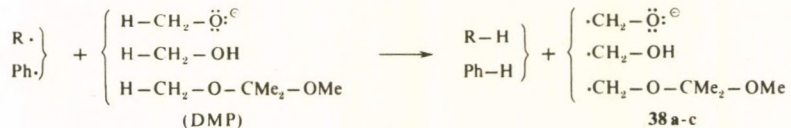
Ebben a következtetési módban két szembeötlő súlyos hiba is van. Egyrészt ui. önmagában az a tény, hogy valamely reakció során a reakcióelegyben valamilyen, a kiinduló vegyülettől (A) és a végterméktől (X) különböző vegyület (M) jelenik meg, nem jelenti azt, hogy a kérdéses átalakulás közbenső termékéről van szó: az is lehetséges, hogy M nem a reakcióúton fekszik, hanem pl. csak valamilyen, a reakciótól tulajdonképpen független mellékegyensúlyban vesz részt (10. ábra), vagy az is, hogy még ennyi köze sincs a reakcióhoz, hanem csak egy ugyanabból az A kiinduló vegyületből keletkező *másik* terméknek, Y-nak közbenső terméke. Ez utóbbival függ össze a másik hiba az amerikai kutatók következtetésében: megsértették azt a szabályt, hogy minden mechanizmusvizsgálat elengedhetetlen előfeltétele az előzetes gondos preparatív és szerkezetfelderítő munka. Ha ezt Ashbyék betartották volna, észrevehették volna, hogy a tanulmányozott reakciónak 36-on és 37-en kívül más terméke (a 26 „dimer”) is van, és ennek nagyon is logikus közbenső terméke volna a tritilgyök — vagyis, hogy a 10. ábra alján vázolt esettel lehetett dolguk. Hogy pedig valóban ez az eset áll fenn, azt a független úton fejlesztett tritilgyök viselkedésének, valamint inhibitorok hatásának tanulmányozásával ugyanúgy igazolhatták volna, ahogy mi is tettük.

Ellentétben a szubsztitúciós termékkel, a redukciós és az α,p -„dimer” termék gyökanion—szabad gyökös képződési útját illetően nem ennyire egyszerű a helyzet: **34**-ből kiindulva ui. a **12**-ből, ill. **22**-ből keletkező redukciós terméken és dimeren kívül mind az α -, mind a β -sorozatban egy-egy további, **35** típusú terméket is izoláltunk.



11. ábra

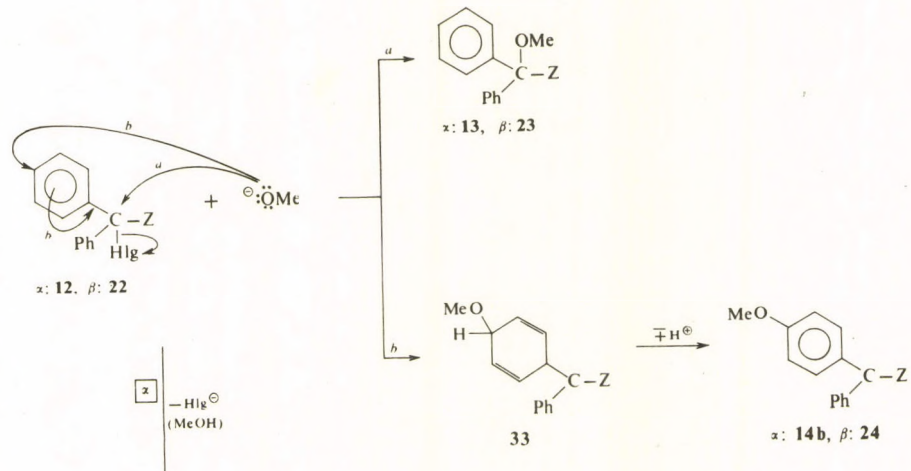
35 képződése a termolíziskísérletekben tulajdonképpen kézenfekvő, mégpedig olyannyira az, hogy a **12**, ill. **22** halogénszármazékokból kiinduló reakcióban is keletkeznie kellene, ha ennek a reakciónak is közbenső terméke **29** (lásd 12. ábra). Más szóval: **35** keletkezése **34**-ből és nem keletkezése a halogénszármazékokból kiinduló reakcióban egyenesen ki is zárja azt, hogy **29** közös intermedierje a két

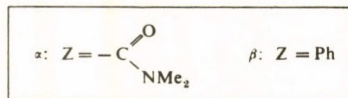
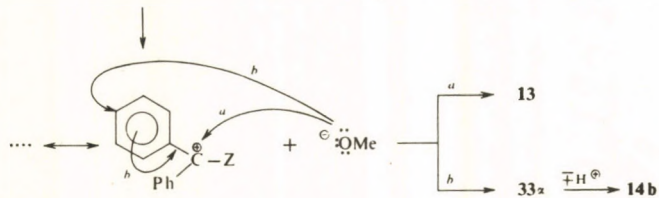


reakciónak — hacsak nem találunk a halogénszármazékokból kiinduló és *csakis ebben* a reakcióban olyan elemi lépést, amely elfogyasztja a **38a-c** közbenső termékeket, és így megakadályozza reakciójukat a **29** szabad gyökkel **35**-té. Úgy véljük, ilyen elemi lépés valóban létezik, nevezetesen az egy-elektron-átmenet **38a-c**-ről **12**-re, ill. **22**-re, melynek eredményeképpen újból képződik gyökanion (**28**), majd szabad gyök (**29**).

Korábban már szoltam arról, hogy a szubsztitúciós termékek a **12** és **22** halogénszármazékokból nem gyökanion—szabad gyökös úton keletkeznek. Mi lehet akkor képződésük mechanizmusa? Úgy véljük, hogy elsősorban a ma már klasszikusnak tekinthető közismert S_N2 , ill. S_N2' mechanizmust vagy ionpáros változatukat kell számításba vennünk. **22** esetben push-pull-komponensek is szerepet játszhatnak, és nincs kizárva, hogy **12** esetben metanolos oldatban a reakció részben az S_N1 , ill. az S_N1' mechanizmus szerint megy végbe (13. ábra).

Összhangban áll ezzel az elképzeléssel az a megfigyelésünk, hogy metanolban nátrium-metoxid *távollétében* mind az α -, mind a β -sorozatban kizárólag az *ipszo*-szubsztitúciós termékek (**13**, ill. **23**) keletkeznek. Bázis *távollétében* ui. nincs mód **42**-nek (**33** *O*-protonált alakjának) **43**-má (**14b**, ill. **24** *O*-

 S_N2 S_N2^*



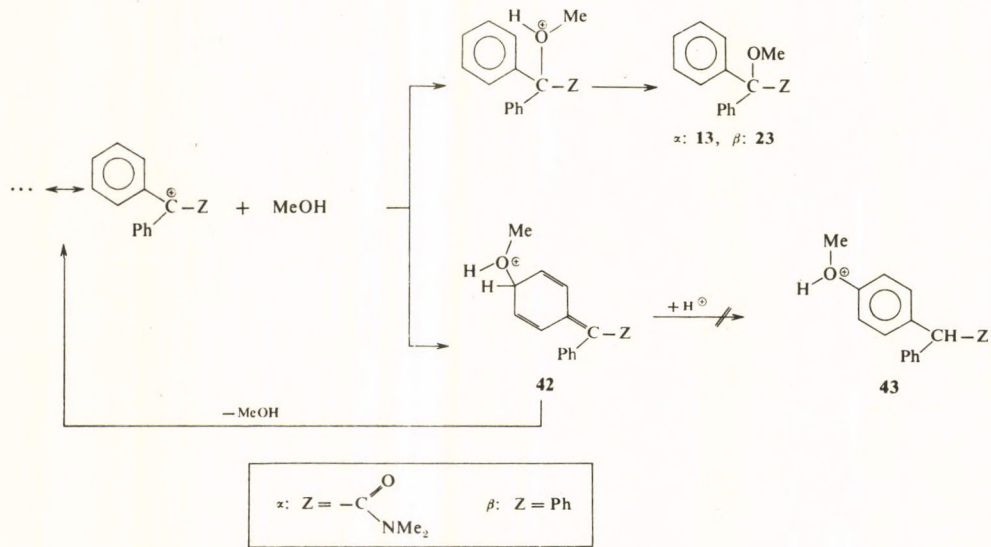
* Analóg módon keletkezik az *o*-szubsztitúciós termék

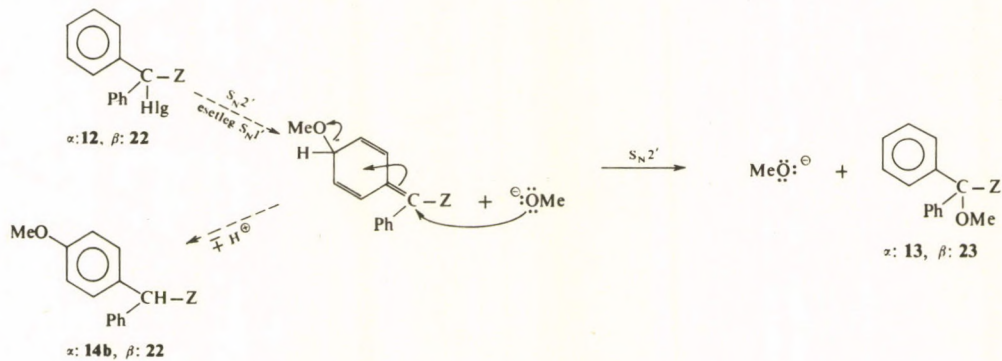
13. ábra

-protonált alakjává) történő rearomatizálódására; a rearomatizálódás egyetlen módja ez esetben metanol lehasadása **42**-ből. Ily módon **42** képződése reverzibilissé válik, és következésképpen a kiinduló vegyület teljes mennyisége végül is **13**-má, ill. **23**-má alakul.

Bizonyos jelek arra mutatnak, hogy **33** nemcsak a **14b**, ill. **24** *tele*-, hanem a **13**, ill. **23** *ipszo*-szubsztitúciós termékeknek is intermediere lehet, vagyis hogy az *ipszo*-szubsztitúció nemcsak közvetlen S_N1 vagy S_N2 reakció eredménye lehet (13. ábra), hanem két egymást követő S_N2' , esetleg egy-egy egymást követő S_N1' és S_N2' reakcióé is (15. ábra). Ennek a képnek segítségével ui. egyszerűen értelmezhető a **17** *p,p'*-diklórszármazékból keletkező két diszubsztituált termék, **19** és **20** képződése (16. ábra).

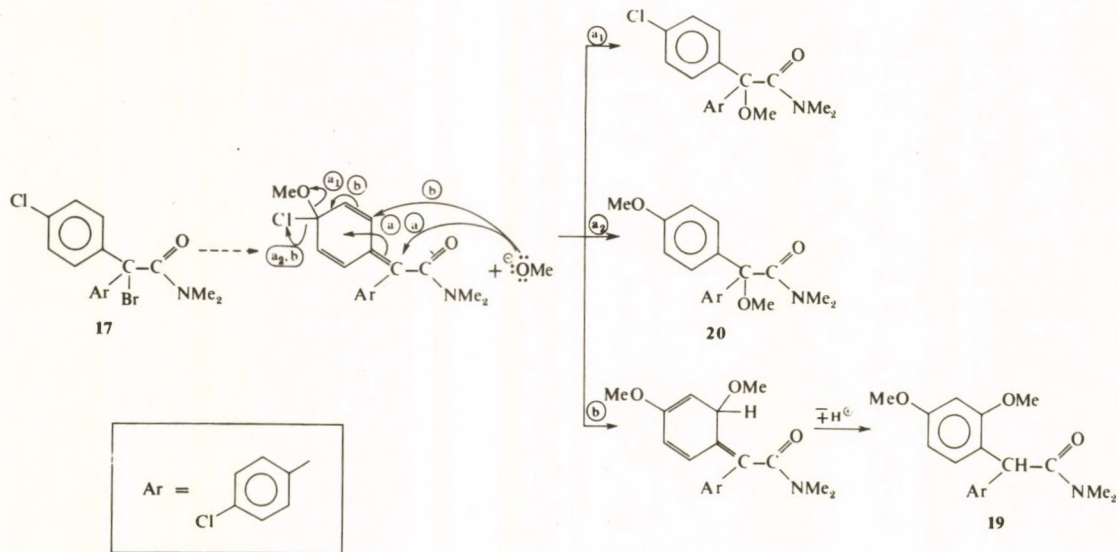
Gyökeresen különbözik a tritil-halogenidek viselkedésétől a *p,p',p''*-trimetoxi-tritil-kloridé (**44**). Az alapvető különbség az, hogy a metoxicsoportok jelentős mértékben stabilizálják a tritilkationhoz képest a **44**-nek megfelelő szubsztituált tritilkationt (**45**); ennek következtében irodalmi adatok szerint **44** ionos szerkezetű kristályt képez, és metanolos oldatban ionokra disszociálódik. Apoláris oldószerekben (THF, DMP stb.) **44** feltehetően ionpárok alakjában létezik.



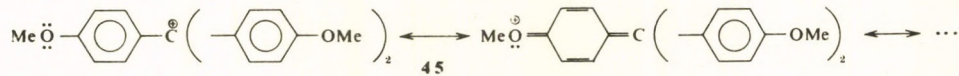
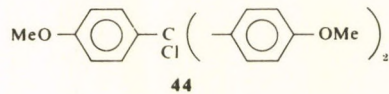


$\alpha: Z = -\text{CONMe}_2, \beta: Z = -\text{Ph}$

15. ábra



16. ábra

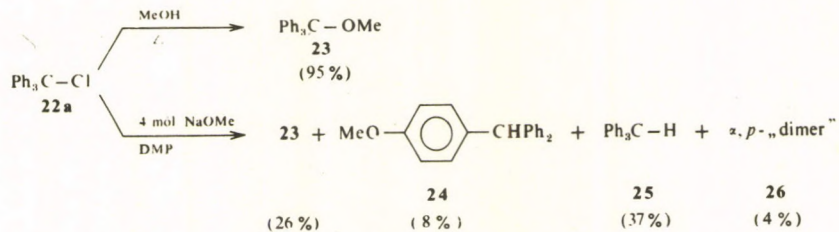
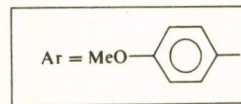
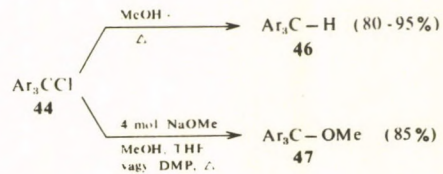


17. ábra

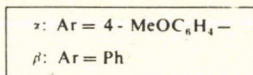
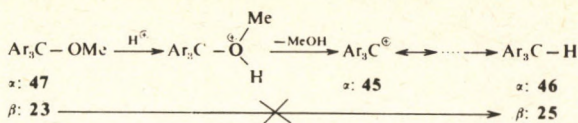
Metanolos oldatban hevítve, **44** a megfelelő triaril-metánná (**46**) alakul, nátrium-metoxid jelenlétében ugyanilyen körülmények között a **47** *ipszo*-szubsztitúciós terméké. Ugyancsak **47** keletkezett, ha **44**-et DMP-ban vagy THF-ban reagáltattuk nátrium-metoxiddal. A 18. ábrán emlékeztetőül a szubsztituálatlan alapvegyület (**22a**) megfelelő reakcióit is feltüntettem. Míg **22a** metanollal *ipszo*-szubsztitúciós terméké (**23**) alakul, **44** redukálódik. A redukció során feltehető **47** átmeneti képződése (a kísérő termék hidrogén-klorid), mert **47**-et metanolos hidrogén-kloriddal hevítve, közel kvantitatív termeléssel **46**-tá tudtuk alakítani; ezzel szemben **23** ugyanilyen körülmények között legfeljebb nyomokban alakult **25**-té.

Az irodalomból ismeretes, hogy a tritilkation és helyettesített származékai alkoholokkal a megfelelő triaril-metánná redukálhatók. Ezért joggal feltételezhetjük, hogy a **47**→**46** redukciónak a **45** kation közbenső terméke, továbbá hogy az analóg **23**→**25** redukció a tritilkationnak **45**-höz viszonyítva csökkent stabilitása és csökkent képződési tendenciája következtében nem megy végbe (19. ábra).

Még jelentősebb a különbség **44** és **22a** viselkedése között nátrium-metoxid jelenlétében. Míg **22a**-ból egymás mellett keletkeznek *ipszo*- (**23**) és *tele*-szubsztitúciós (**24**), valamint egy-elektron-átmenet (EET) révén képződő



18. ábra

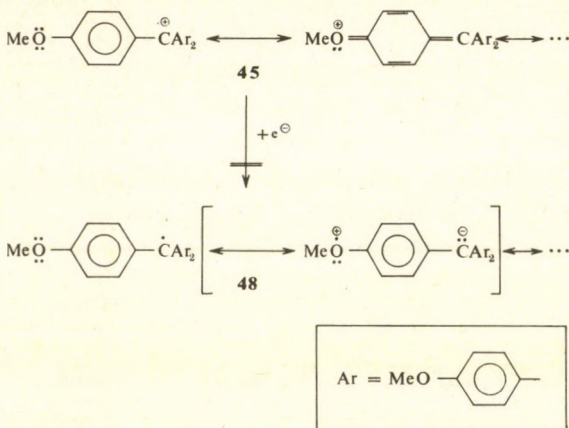
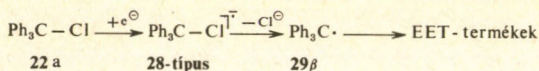


19. ábra

termékek (**25**, **26**), **44**-ből nem keletkeznek EET-termékek és *tele*-szubsztitúciós termék sem. Utóbbi képződésének elmaradása természetes, hiszen **44** nem tartalmaz *p*-helyzetű hidrogénatomot.

Az EET-termékek képződésének elmaradása **44**-ből ugyancsak könnyen értelmezhető: **22a** EET-termékei képződési útjának két kulcslépése ui. a **22a** molekula átalakulása elektronfelvétellel a **28** típusú gyökanionná, majd a **29 β** gyökké; **44** viszont nem molekulaként, hanem ionpárként van jelen a reakcióelegyben, ezért nincs mód **28**-cal analóg gyökanion képződésére. De nincs lehetőség a **29 β** -val analóg **48** gyök közvetlen képződésére sem elektronfelvétellel a **45** kationból, mert ennek következtében a kationt stabilizáló mezoméria-energia jelentős része elveszne (20. ábra).

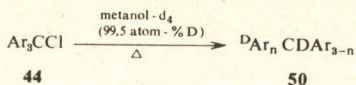
44-et 99,5 atom-% deutériumtartalmú tetra-deuterio-metanollal reagáltatva, olyan deutériált tri(*p*-metoxi-fenil)-metánok (**50a-d**) elegy-



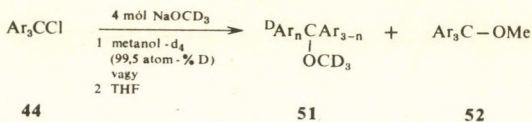
20. ábra

hez jutottunk, melyeknek nemcsak központi szénatomjához kapcsolódik deutérium, hanem egy részüknek egy vagy több metoxicsoportja is kicserélődött trideuterio-metoxi csoportokra. A 21. ábrán az **50a-d** termékeknek tömegspektrometriás úton meghatározott arányát is feltüntettem.

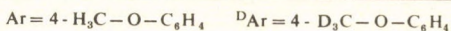
Eszerint a reakció folyamán jelentős mértékű metoxicsoport-csere megy végbe a szubsztrátum és az oldószer között. Hasonlóképpen a **44** és trideuterio-metoxid között végbemenő *ipszo*-szubsztitúciós reakcióban keletkező **51** keveréktermék is nemcsak α-helyzetben tartalmazott trideuterio-metoxi csoportokat, hanem



	<i>n</i>	%
a.	0	16
b.	1	22
c.	2	31
d.	3	31



	<i>n</i>	% 1 2		% 1 2	
a.	0	>99	92,5 - 96	—	2 - 3,5
b.	1	< 1	2,5 - 4		

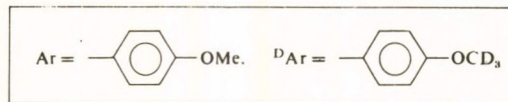
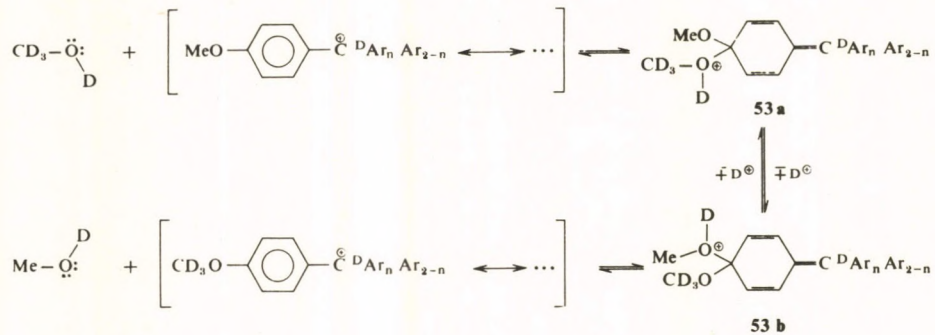


21. ábra

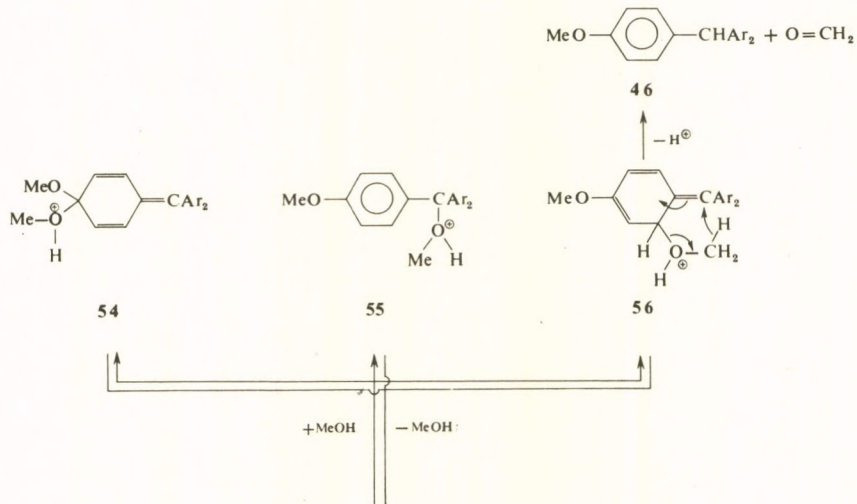
kis része (51b) az egyik *p*-helyzetben is, mégpedig akár tetradeuterio-metanolban, akár THF-ban végeztük a reakciót. Ebben az esetben tehát csekély mértékű metoxicsere megy végbe a reakció folyamán a szubsztrátum és a reagens között. [További jellegzetes terméke a THF-ban végbemenő *ipszo*-szubsztitúciós reakciónak a kizárólag — tehát α -helyzetben is! — „könnyű” metoxicsoportokat tartalmazó 52; e termék képződésének értelmezésével idő hiányában most nem foglalkozhatom.]

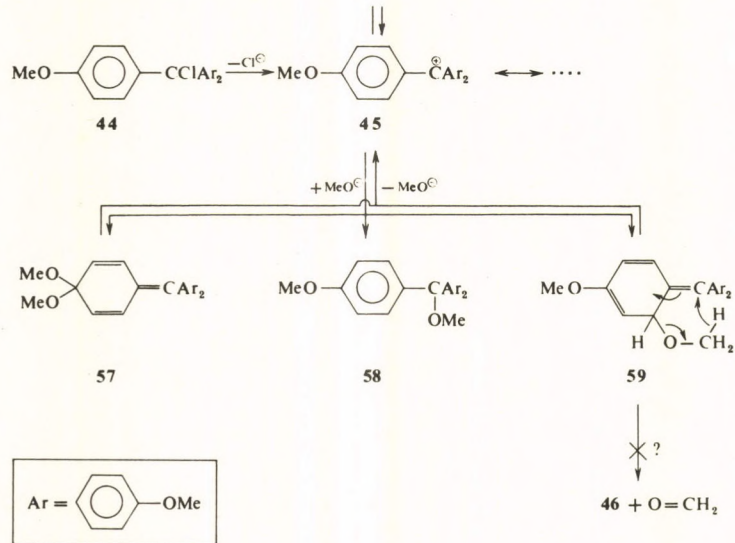
A szubsztrátum és az oldószer közötti metoxicserét a redukciós reakciótól független folyamatnak tartjuk; javasolt mechanizmusát a 22. ábrán mutatom be. A cserereakció véleményünk szerint a két deuterotrop *p*-adduktumon (**53a, b**) — ha úgy tetszik, két deuterotrop σ -komplexen — keresztül végbe menő S_N2 -Ar reakció, egyben az első, legalábbis az első ilyenként felismert S_N -Ar reakció triaril-karbéniumionon.

A tetradeuterio-metanol nemcsak a szubsztrátum valamelyik *p*-, hanem α - és bármelyik *o*-helyzetében is támadhat. Ennek figyelembevételével felírható **44** „könnyű” metanolos redukciójának mechanizmusa (23. ábra). Mind a *p*- (**54**), mind az α - (**55**), mind pedig az *o*-adduktum (**56**) képződése **45**-ből reverzibilis, de **56** számára további rearomatizálódási lehetőség is fennáll: a **46** redukciós termékhez vezető hatelektronos periciklusos reakció. Ezért, függetlenül a három izomer adduktum viszonylagos képződési és **45**-té visszaalakulási sebességétől, mindenképpen **46** lesz a végtermék. Amennyiben azonban akár **56** képződési, akár **46**-tá alakulási sebessége **54** képződési sebességéhez képest kicsi, lehetőség nyílik az **54** *p*-adduktumon keresztüli metoxicserére, ahogy azt a tetradeuterio-metanolos kísérletben tapasztaltuk is.



22. ábra





23. ábra

Megjegyzem, hogy a **44**→**45**→**46** típusú reakciók mechanizmusáról a kutatók véleménye eltér. Az irodalomban olyan vélemény is olvasható, mely szerint a redukció közvetlen hidridion-átadás révén megy végbe, és az **56** típusú *o*-adduktum nem intermedierje a redukciónak. Saját kísérleteink ugyan szintén nem bizonyítják, hogy **56** a redukció közbeni terméke, de bizonyítják, hogy a redukció körülményei között az **54** *p*-adduktum képződik, ami legalább azt valószínűsíti, hogy a redukció során az **56** *o*-adduktum is keletkezhet. Jelenleg folynak olyan kísérleteink, amelyeknek célja alkalmasabb modellvegyületek felhasználásával az *o*-adduktumok részvételinek szabatos bizonyítása vagy kizárása a redukciós termékhez vezető reakcióban.

44 és nátrium-metoxid reakciójának mechanizmusa részben analóg a metanolos reakció mechanizmusával. Analóg annyiban, hogy ez esetben is feltételezhető a három izomer adduktum (**57-59**) képződése és az is, hogy a *p*- (**57**) és *o*-adduktum (**59**) képződése reverzibilis. Eltérés viszont, hogy a nemprotonált α -adduktum (**58**) képződése irreverzibilis. A *p*-adduktumon keresztül most is megvan a lehetőség a metoxicserére; utóbbinak trideuterio-metoxidos kísérleteink szerint jelentéktelen volta azt mutatja, hogy az α -adduktum (**58**) lényegesen gyorsabban keletkezik, mint *p*-izomerje (**57**). A

nemprotonált *o*-adduktum (59) periciklusos reakcióban elvileg ugyanúgy 46-tá bomolhatna, mint azt *O*-protonált származékának (56) esetében láttuk. Hogy nátrium-metoxid jelenlétében a 46 redukált terméket mégsem sikerült izolálnunk, minden bizonnyal annak a következménye, hogy az α -adduktum (58) képződési sebessége az *o*-izomerénél (59) is lényegesen nagyobb. Hogy 58 képződési sebessége lényegesen felülmúlja mind 57-ét, mind 59-ét, annak oka minden bizonnyal az, hogy egyrészt 45 központi szénatomja triligáns, tehát nem árnyékolt lényeges mértékben, legalábbis lényegesen kevésbé, mint a disszociálatlan triaril-metil-halogenidek kvadriligáns központi atomja, másrészt hogy 58 keletkezése során — ellentétben 57 és 59 keletkezésével — nem szűnik meg 45 egyik gyűrűjében sem a stabilis aromás kötésrendszer.

Mondanivalóm végére érve már csak a köszönetmondás van hátra. Megvallom, itt némi bajban vagyok. Ha ui. csak azoknak a kollégáimnak mondanék köszönetet, akik a mai székfoglaló előadásomban bemutatott kutatásban részt vettek, igazságtalan lennék a többiekhez, akik ebben a munkában ugyan nem vettek részt, de akiknek munkája és eredményei ugyancsak jelentős mértékben hozzájárultak ahhoz, hogy ma egyáltalán sor

kerülhetett székfoglalómra. Hadd mondjak köszönetet először utóbbiaknak — Bartáné Szalai Gizella aspiránsnak, Bertha Ferenc tudományos munkatársnak, Doleschall Gábornak, a kémiai tudományok doktorának, dr. Domány György okl. vegyészmérnöknek, Fetter József kandidátusnak, Hornyák Gyula kandidátusnak, dr. Koltai Ernő okl. vegyésznek, Lempertné Sréter Magda kandidátusnak, Nyitrai József kandidátusnak, dr. Zauer Károly tudományos munkatársnak, továbbá dr. Baloghné Batta Ilona tudományos munkatársnak és dr. Kolonits Pál adjunktusnak, a BME Szerves Kémia Tanszék mikroanalitikai, ill. spektroszkópiai laboratóriuma vezetőjének és munkatársaiknak —, ezután pedig Simig Gyula kandidátus és dr. Huszthy Péter tanársegéd szerves kémikusoknak, valamint dr. Tamás József tudományos osztályvezető tömeg- és dr. Tóth Gábor tudományos főmunkatárs NMR-spektroszkópiai szakértőnknek rendkívül értékes közreműködésükért, amely nélkül mai előadásomra aligha kerülhetett volna sor. Köszönettel tartozom természetesen a Magyar Tudományos Akadémiának és a Budapesti Műszaki Egyetemnek is kutatómunkánk állandó segítéséért, valamint a t. hallgatóságnak figyelméért és szíves türelméért.

KIEGÉSZÍTÉS

1985. április

A székfoglaló elhangzása óta eltelt időben megállapítottuk, hogy a **12** és **22** halogenidnek a megfelelő **28** gyökanionokká alakításában (l. 18. o.) az aceton-enolátanionok lényegesen hatékonyabbak a metoxidionoknál; szabatosan igazoltuk, hogy a „dimer” termékek (**16**, **26**) egyik képződési útjának (l. 18. o.) valóban a **31** mezomer anionok a közbenső termékei; bebizonyítottuk, hogy a **12** és **22** halogenidből metoxidionok hatására DMP-ben valóban azért nem képződik **35** típusú termék, mert a **38** típusú közbenső termékek a **29** gyökök helyett a kiinduló halogeniddel reagálnak (l. 31. o.); és kimutattuk, hogy legalábbis egy speciális triaril-karbéniumion esetében az alkoholos redukció valóban az **56** típusú *orto*-adduktum periciklusos bomlása révén megy végbe. Ezeket a megállapításainkat a következő közleményekben publikáltuk:

K. LEMPERT, GY. SIMIG, J. TAMÁS: *Acta Chim. Hung.* **117**, 313 (1984).

K. LEMPERT, GY. SIMIG, J. TAMÁS, G. TÓTH: *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. II. **1984**, 1927.

P. HUSZTHY, K. LEMPERT, GY. SIMIG, J. TAMÁS, J. HEGEDÜS-VAJDA, G. TÓTH: *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. II, **1985**, 491.

P. HUSZTHY, K. LEMPert, Gy. SIMIG: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1985**, sajtó alatt (két közlemény).

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó és Nyomda főigazgatója

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

A tipográfia és a kötésterv Löblin Judit munkája

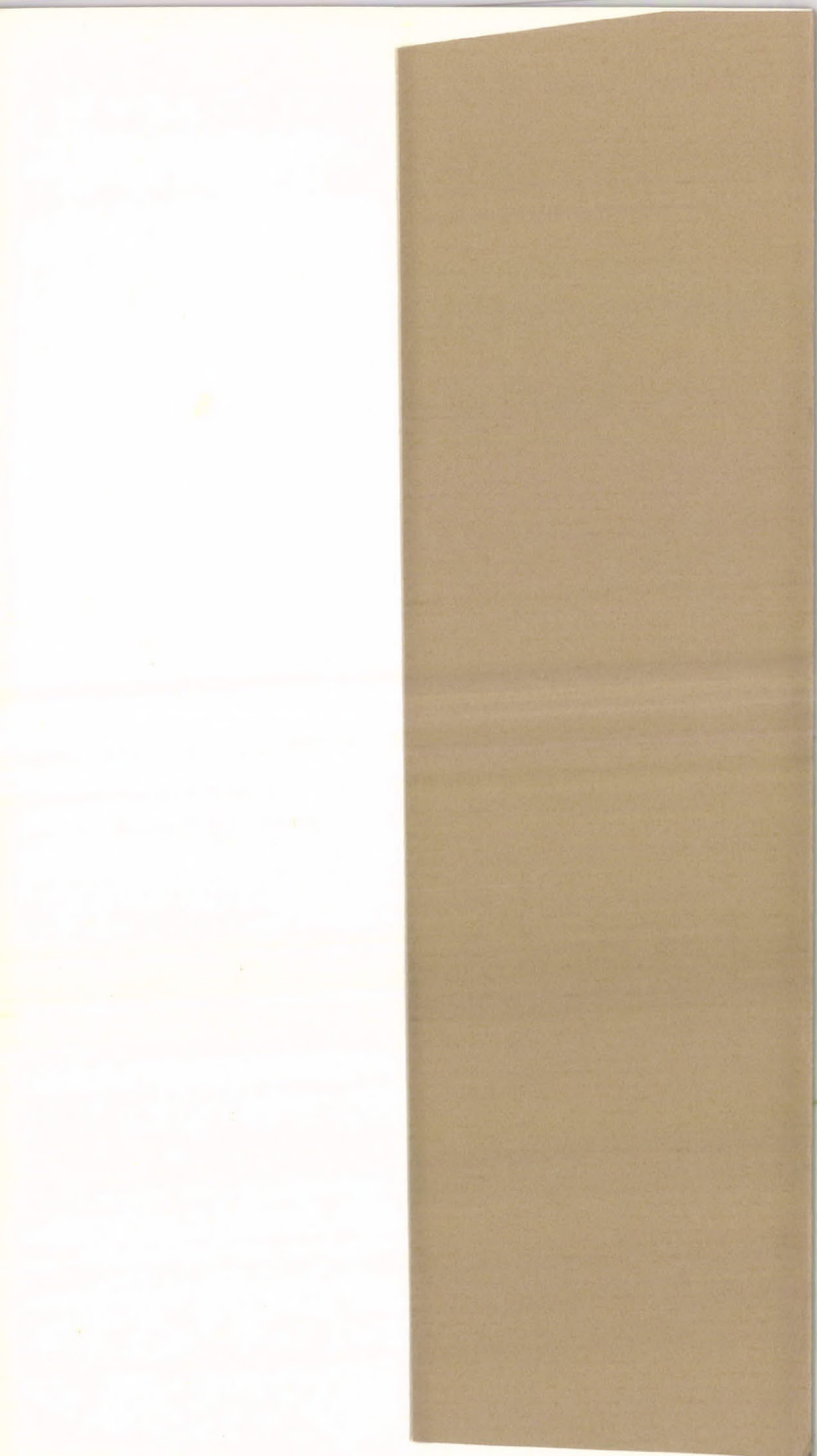
Műszaki szerkesztő: Érdi Júlia

Terjedelem: 2,57 (A/5) ív — AK 1716 k 8587

HU ISSN 0236-6258

13442 Akadémiai Kiadó és Nyomda

Felelős vezető: Hazai György



Ára: 18, - Ft